

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029151 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/52, 1/56

Zürich (CH). THUM, André [CH/CH]; Tödihof 2,
CH-8712 Stäfa (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10697

(74) Anwalt: GLAWE . DELFS . MOLL; Postfach 26 01 62,
80058 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. September 2002 (24.09.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 47 658.2 27. September 2001 (27.09.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CU CHEMIE UETIKON AG [CH/CH]; Seestrasse
108, CH-8707 Uetikon am See (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRÜH, Herbert
[CH/CH]; Rütistrasse 37, CH-8909 Bonstetten (CH).
BRUNNER, Ulrich [CH/CH]; Sustenweg 7, CH-8048

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITION AND THE USE THEREOF AS A COAGULATING AND FLOCCULATING AGENT

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS KOAGULATIONS- UND FLOCKUNGSMIT-
TEL

(57) Abstract: A composition; preferably used as a coagulating and flocculating agent in the purification of waste water, consisting of an aqueous solution of polyaluminium chloride as the main constituent, also containing magnesium chloride and one or several organic, water-soluble polymer flocculating agents as additional constituents. The organic flocculating agent (s) can be chosen from the group of polyamines, polydadmec, polyethyleniminacetates and polyethylenimines. The inventive composition has outstanding purifying qualities in stable operating conditions in a waste water purifying system and can be used in concentrations of 5 - 30 ml pro m³ waste water, i.e. significantly lower than the required amounts of previously required precipitating agents based on iron compounds or aluminium sulfate.

(57) Zusammenfassung: Eine Zusammensetzung zur bevorzugten Verwendung als Koagulations- und Flockungsmittel in der Abwasserreinigung besteht aus einer wässrigen Lösung von Polyaluminiumchlorid als Hauptbestandteil, die als zusätzliche Bestandteile Magnesiumchlorid sowie eines oder mehrere organische, wasserlösliche polymere Flockungsmittel enthält. Das oder die organischen Flockungsmittel können aus der Gruppe der Polyamine, Polydadmec, Polyethyleniminacetate und Polyethylenimine ausgewählt sein. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung bietet ausgezeichnete Reinigungsleistungen bei stabilem Betrieb der Abwasserreinigungsanlage und kann in Konzentrationen von 5 bis 30 ml pro m³ Abwasser verwendet werden, was um ein Vielfaches unter den erforderlichen Mengen von bisher üblichen Fällungsmitteln auf der Basis von Eisenverbindungen oder Aluminiumsulfat liegt.



WO 03/029151 A1

Zusammensetzung und deren Verwendung als Koagulations- und Flockungsmittel

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die insbesondere zur Verwendung als Koagulations- und Flockungsmittel in der Abwasserreinigung bestimmt ist. Andere Verwendungen der Zusammensetzung sollen jedoch nicht ausgeschlossen sein.

In Abwasserreinigungsanlagen mit biologischer Stufe ist es wichtig, die im Abwasser gelösten Stoffe quantitativ zu koagulieren und sie zusammen mit den teilchenförmigen Stoffen und den vorhandenen Mikroorganismen stabil zu flocken. Dies ist Voraussetzung dafür, dass in der anschließenden Nachklärung die Schlammflocken sedimentiert und dadurch vom gereinigten Abwasser getrennt werden, welches in den Vorfluter eingeleitet werden kann.

Es müssen also weitestgehend die Feststoffe sowie die gelösten Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorfrachten aus dem Abwasser eliminiert werden. Die maximal zulässigen Konzentrationen dieser Inhaltsstoffe im Ablauf der Kläranlage sind durch behördliche Grenzwerte festgelegt. Zusätzlich sind für die wichtigsten Stoffgruppen auch prozentuale Reinigungsleistungen d.h. Eliminationsraten bezogen auf den Zulauf der Kläranlage, vorgeschrieben.

Kritische Faktoren bei diesem Prozess sind die quantitative Koagulation, die stabile Flockenbildung sowie die rasche Sedimentation der Schlammflocken, damit der Prozess ununterbrochen stabil abläuft und dadurch eine hohe Reinigungsleistung gewährleistet wird.

Traditionell werden in Abwasserkläranlagen als Fällungs- und Flockungsmittel, insbesondere auch zur Phosphorelimination, Eisenverbindungen (Eisensulfat und Eisenchlorid) sowie auch Aluminiumsulfat eingesetzt. Die Dosierungen liegen üblicherweise in der

Größenordnung von 50 bis 250 ppm (ml pro m³ Abwasser). Durch diese Mittel wird einerseits der Schlamm für eine bessere Sedimentation beschwert und andererseits Phosphat chemisch gefällt. Es hat sich gezeigt, dass ein stabiler Langzeitbetrieb im Prinzip möglich ist. Nachteile sind der hohe Chemikalienverbrauch mit entsprechender Belastung des sedimentierten, zu entsorgenden Schlammes, die Beeinträchtigung der biologischen Aktivität des Belebtschlammes sowie eine hohe Anfälligkeit gegenüber Belastungsschwankungen und Temperaturschwankungen der Kläranlage.

Seit mindestens 10 Jahren sind Fällungs- und Flockungsmittel auf der Basis von Polyaluminium auf dem Markt. Hierunter versteht man oligomere Molekül-Cluster von AlCl₃ und H₂O mit einer Clustergröße im Bereich von ca. 13. Sie haben den Vorteil der größeren Wirksamkeit bei niedrigerer Dosierung und bleiben auch bei tiefen Wassertemperaturen wirksam. Die bisher verfügbaren Produkte auf der Basis von Polyaluminium bereiten jedoch Probleme einerseits wegen ihrer geringen Lagerstabilität beim Anwender und andererseits wegen der geringen Stabilität und Zuverlässigkeit des biologischen Reinigungsprozesses. Es wird häufig beobachtet, dass eine Anlage nach Beginn des Einsatzes eines bestimmten Polyaluminium-Fällungsmittels für eine gewisse Zeit, z.B. einige Monate, zufriedenstellend arbeitet und dann eine plötzliche Verschlechterung des Reinigungsbetriebs, auch bis zum völligen Stillstand, zeigt. Umstellung auf ein anderes Produkt kann eine zeitweise Erholung bringen, die aber auch nicht von Dauer ist.

Das Dokument DE 23 34 766 B2 beschreibt die Aufbereitung von emulgierte Stoffe enthaltenden Abwässern mittels einer Zusammensetzung, die Aluminiumchlorid und ein makromolekulares Flockungsmittel sowie zusätzlich Kieselsäure und Kieselgur als Adsorptionsmittel enthält. Das Flockungsmittel kann eine Verbindung auf Polyaminbasis sein und wird dem Abwasser getrennt von den übrigen Bestandteilen zugesetzt.

Gemäß DE 295 093 A5 wird zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen eine Vorspaltung mit zum Beispiel Polyaluminiumsalzen und eine Hauptspaltung mit einem Copolymerisat von Polyacrylnitrilen und Hydroxylamin durchgeführt. Auch Aluminiumchlorid wird als Spaltmittel in Betracht gezogen, aber weniger empfohlen.

Patent Abstracts of Japan Nr. 10017857 beschreibt eine in einem wasserlöslichen Behälter abgepackte Chemikalienmischung, deren Zweck nicht näher angegeben ist, und die unter anderem Polyaluminiumchlorid und ein polymeres Flockungsmittel enthält.

WO 99/35090 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polyaminiumchlorid oder -Chloridsulfat-Flockungsmittels durch Reaktion einer Aluminiumverbindung mit einem sauren wässrigen Medium, das Chlorid- und/oder Sulfationen, magnet- und carbonathaltige Mineralien und calciumcarbonathaltige Mineralien enthält. Das Ergebnis der Reaktion ist ein Polyaluminium-Calcium-Magnesium-Chlorid- oder Chloridsulfat. Die Zusammensetzung kann zusätzlich ein kationisches Polymer enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Zusammensetzung zur Verwendung als Koagulations- und Fällungsmittel anzugeben, das den bisher bekannten Produkten insbesondere in Hinsicht auf die folgenden Forderungen überlegen ist:

- Das Mittel muss hochwirksam sein und so vollständig wie möglich in die gebildeten Flocken eingebunden werden, so dass keine oder nur eine minimale Restmenge des Mittels im gereinigten Wasser verbleibt.
- Das Mittel muss hohe spezifische Ladungen aufweisen, damit die Schmutzstoffe im Abwasser durch Koagulation oder Adsorption vollständig aus dem Abwasser entfernt werden.
- Das Mittel soll Wachstum und Metabolismus der Mikroorganismen nicht behindern, wie das bei herkömmlichen Fällmitteln der Fall ist.
- Das Mittel soll in deutlich niedrigeren Dosierungen als die bisher bekannten Mittel einsetzbar sein.

- Das Mittel soll als gebrauchsfertige Zusammensetzung vorliegen und eine hohe Lagerstabilität aufweisen.
- Das Mittel soll einen stabilen Langzeitbetrieb der Kläranlage ermöglichen, der auch bei Belastungs- und Temperaturschwankungen weitgehend unbeeinflusst bleibt.
- Das Mittel soll keines der unter Verdacht der Fischtoxizität stehenden Flockungsmittel, wie z.B. Polyacrylamide, enthalten.

Zur Lösung dieser Aufgabe stellt die Erfindung eine Zusammensetzung in Form einer wässrigen Lösung mit den im Anspruch 1 definierten Inhaltsstoffen zur Verfügung. Die Unteransprüche 2 bis 6 geben bevorzugte spezielle Zusammensetzungen an. Die Ansprüche 7 und 8 beziehen sich auf die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die Erfindung wird im folgenden näher unter Bezugnahme auf Ausführungsbeispiele erläutert.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist eine wässrige Lösung, in der ein Gemisch der nachfolgend unter A, B und C erläuterten Inhaltsstoffe in gelöster Form vorliegt. Für jeden dieser Inhaltsstoffe stehen kommerziell erhältliche Produkte, insbesondere in Form wässriger Lösungen, zur Verfügung.

- A) Eine Polyaluminiumverbindung als Hauptbestandteil, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die die folgenden Verbindungen umfasst: Polyaluminiumchlorid, Polyaluminiumsulfat, Polyaluminiumsulfatchlorid, Polyaluminiumferrisulfat, Polyaluminiumferrisulfatchlorid, Polyaluminiumferrichlorid, Polyaluminiumsulfatsilikat, oder eine Mischung von zwei oder mehr dieser Verbindungen. Die erfindungsgemäß bevorzugten Polyaluminiumverbindungen sind diejenigen ohne Eisen, und am meisten bevorzugt ist Polyaluminiumchlorid. Die Polyaluminiumverbindung liegt

vorzugsweise in einer Menge vor, die 6,6 bis 10,0 g Aluminium, besonders bevorzugt 7,2 bis 9,0 g Aluminium pro 100 g der Lösung (Zusammensetzung) entspricht.

Der Oligomerisierungsgrad der Polyaluminiumverbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sollte in den folgenden Bereich fallen (in Gew.%): Monomer 10 bis 30%; Oligomer 20 bis 90; Polymer 10 bis 70%, und vorzugsweise Monomer 16 bis 25%, Oligomer 60 bis 80%, Polymer 10 bis 40%, und ganz besonders bevorzugt Monomer ca. 20%, Oligomer ca. 70%, Polymer ca. 10%. Als Oligomer werden hierbei Molekülcluster angesehen, die 2 bis 20 Aluminiumatome enthalten.

Eine kommerziell erhältliche Produktform von Polyaluminiumchlorid, die zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besonders geeignet ist, ist das Produkt Alpoclar 200 der Firma Ausimont S.p.A. in Porto Marghera (Italien). Es handelt sich um eine wässrige Lösung von Polyaluminiumchlorid in einer Konzentration, die 17 bis 18 Gew.-% Al, gemessen als Al_2O_3 , und 21 bis 22,4 Gew.-% Chloridionen entspricht. Die Lösung hat eine Dichte von 1,37 bis 1,41 g/ml, einen pH bei 20°C von 0,4 bis 0,8 und eine Viskosität bei 20°C von 40 bis 80 cPs.

- B) Eine Magnesiumverbindung, die in wässriger Lösung ein saures oder zumindest neutrales Anion bildet. Die erfindungsgemäß bevorzugte Verbindung ist Magnesiumchlorid. Die Verbindung sollte in einer Menge vorliegen, die 2,0 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 12 Gewichtsteilen Magnesium pro 100 Gewichtsteilen Aluminium entspricht. Die Konzentration des Magnesiumchlorids in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2,0 g, insbesondere 0,2 bis 1,3 g, und besonders bevorzugt 0,75 bis 1,0 g Magnesium pro 100 g der Zusammensetzung. Ein geeignetes, kommerziell erhältliches Produkt ist das von der Firma Merck unter Artikel Nr. 5833 vertriebene $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das durch Mischen in der gleichen Gewichtsmenge H_2O gelöst werden kann und dann eine 23 %-ige Magnesiumchloridlösung ergibt.

Die Magnesiumverbindung kann ganz oder teilweise durch eine Calciumverbindung ersetzt werden, vorausgesetzt, dass auch diese ein saures oder zumindest neutrales Anion bildet. Basisch wirkende Magnesium- und/oder Calciumverbindungen, insbesondere als Carbonat, Hydroxid oder Oxid, kommen für die erfindungsgemäße Zusammensetzung nicht in Frage. In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält diese nur Magnesium, kein Calcium.

- C) Eines oder mehrere organische, wasserlösliche polymere Koagulations- bzw. Flockungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, die Polyamine, Polyadmac, Polyethyleniminacetate und Polyethylenimine umfasst. Die Gesamtmenge des oder der Flockungsmittel liegt im Bereich von 3,0 bis 60 Gewichtsteilen, vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Aluminium. Die Konzentration des oder der Flockungsmittel in der fertigen Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 10 g, insbesondere 1 bis 4,5 g und besonders bevorzugt 1,5 bis 2,0 g pro 100 g der Lösung. Werden mehrere verschiedene organische Flockungsmittel verwendet, so liegen sie vorzugsweise in ungefähr gleichen Gewichtsmengen bzw. Konzentrationen vor. Geeignete kommerziell erhältliche Produkte sind insbesondere:

C1: Koagulationsmittel CO 501 der Firma AcqueNYMCO S.p.A. in Cormano (Italien). Es handelt sich um eine 38 bis 41 prozentige wässrige Lösung eines Polyamins, die eine Dichte von 1,12 bis 1,16 kg/l, einem pH von 4 bis 7 und eine Viskosität von 1300 bis 2200 cPs hat. Dieses Produkt wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass in 100 g der fertigen Zusammensetzung 0,1 bis 1,3 g, vorzugsweise 0,5 bis 0,6 g des Polyamins enthalten sind.

C2: Koagulationsmittel CO 502 der Firma AcqueNYMCO S.p.A. in Cormano (Italien). Es handelt sich um eine 48 bis 51 prozentige wässrige Lösung eines anderen Polyamins, die eine Dichte von 1,12 bis 1,16 kg/l einem pH von 4 bis 7 und eine Viskosität von 600 bis 1000 cPs hat. Dieses Produkt wird vorzugsweise

in einer solchen Menge eingesetzt, dass in 100 g der fertigen Zusammensetzung 0,1 bis 1,6 g, vorzugsweise 0,5 bis 0,7 g des Polyamins enthalten sind.

C3: Polydadmac (Poly-Diallyldimethyl-Ammonium-Chlorid). Ein geeignetes kommerziell erhältliches Produkt ist das Produkt CO 509 der Firma AcqueNYMCO S.p.A. in Cormano (Italien), welches eine 39 bis 41 prozentige wässrige Lösung von Polydadmac-Copolymer mit einer Dichte von 1,08 bis 1,09 kg/l, einem pH von 5 bis 7 und einer Viskosität von 8000 bis 13000 cPs ist. Das Produkt wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass in der fertigen Zusammensetzung pro 100 g Lösung 0,1 bis 1,3 g, insbesondere 0,5 bis 0,6 g Polydadmac enthalten sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Zusammensetzungen, die zwei oder drei der aufgezählten organischen Flockungsmittel in Kombination enthalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung hat, vor allem im Interesse einer optimalen Lagerstabilität, einen pH im sauren bis stark sauren Bereich. Der pH sollte im Bereich von 0,3 bis 4, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 1,5 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,1 liegen.

Als konkrete Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurden aus den vorstehend als Beispiel genannten Ausgangsstoffen im Labormaßstab die in Tabelle 1 angegebenen Mischungen hergestellt:

Tabelle 1

Bestandteil	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
[A] Alpoclar 200	81 g	81 g	81 g	81 g
[B] Magnesiumchlorid- lösung (23%)	15 g	15 g	15 g	15 g
[C1] Polyamin CO 501	1.33 g	4.0 g	-	1.0 g
[C2] Polyamin CO 502	1.33 g	-	4.0 g	1.0 g
[C3] Polydadmac CO 509	1.33 g	-	-	2.0 g

Die Bestandteile wurden bei Raumtemperatur mittels eines langsam laufenden Rührers gemischt, um 100,0 g der fertigen Zusammensetzung zu erhalten. Das Mischen erfolgt derart, dass in keiner Phase Luftblasen in die Lösung eingebracht werden, und so lange, bis alle Komponenten gelöst sind und das Produkt vollständig klar und schlierenfrei ist.

Die in 100 g des Produktes jeweils enthaltenen Mengen der Wirkstoffe gibt Tabelle 2 an.

Tabelle 2

Bestandteil	Wirksubstanz	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
[A] Alpoclar 200	Al	7.70 g	7.70 g	7.70 g	7.70 g
[B] Magnesium- chloridlösung	Mg	0.83 g	0.83 g	0.83 g	0.83 g
[C1] Polyamin CO 501	Polyamin	0.53 g	1.60 g	-	0.40 g
[C2] Polyamin CO 502	Polyamin	0.66 g	-	1.99 g	0.50 g
[C3] Polydadmac CO 509	Polydadmac	0.53 g	-	-	0.80 g

Mit diesen verschiedenen Ausführungsbeispielen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurden Flockungs- und Sedimentationstests im Labor wie folgt durchgeführt:

In einen 1-Liter Messzylinder (Durchmesser 6 cm, Höhe 35 cm) wurde ein Liter Belebtschlamm aus dem Belebungsbecken einer Abwasserkläranlage gegeben und ein Tropfen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mittels einer Pipette hinzugefügt. Nach raschem und vollständigem Mischen (dreimaliges Wenden des Messzylinders um 180°) wurde die Absetzung des Schlammes jeweils 1, 2, 3 und 5 Minuten nach Beginn des Tests gemessen und mit den Ergebnissen einer Nullprobe ohne Zugabe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verglichen. Beobachtet wurden folgende Größen in den ersten zwei Minuten:

1. Absetzgeschwindigkeit (Höhe des Schlammspiegels).
2. Vollständigkeit der Flockenagglomeration (Vorhandensein oder Fehlen von Mikrofloken auf der Wasseroberfläche oder im Überstand).
3. Vollständigkeit der Koagulation (Trübung im Überstand ja/nein).

Es wurde festgestellt, dass sämtliche Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Vergleich zu der Nullprobe eine deutlich höhere Absetzgeschwindigkeit in den ersten zwei Minuten, ein deutlich geringeres Vorkommen von Mikrofloken an der Wasseroberfläche oder im Überstand, und eine verschwindend geringe Resttrübung des Überstands ergaben.

Auf der Basis der positiven Ergebnisse der Laborversuche wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Pilotversuch auf mehreren Abwasserkläranlagen erprobt. Die Kläranlagen waren vorher unter Verwendung von Eisenchlorid als herkömmliches Fällungsmittel betrieben worden. Für die Umstellung auf den Pilotversuch mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde die Zugabe des herkömmlichen Fällmittels gestoppt und durch eine Zugabe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ersetzt.

Drei der Pilotversuche wurde mit den Zusammensetzungen, die in Tabelle 1 als Beispiele 2, 3 und 4 angegeben wurden, auf den Abwasserkläranlagen in Eglisau, Bärenswil bzw. Wangen (Schweiz) durchgeführt. Die als Anhang beigefügten Tabellen 3, 4 und 5 zeigen jeweils einen Vergleich der Ergebnisse, die in drei Monaten des Jahres 1998 mit dem herkömmlichen Fällmittel (Eisenchlorid) und in den gleichen Monaten des Jahres 2000 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erzielt wurden.

Die Tabellen 3 - 5 zeigen, dass mit einer Menge der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die nur einen Bruchteil der Menge des früher eingesetzten Fe-Fällungsmittels beträgt, eine gleich gute Reinigungsleistung bezüglich der Elimination von BSB, CSB und Ammonium sowie eine deutlich verbesserte Phosphorelimination erzielt wird.

Nach Abschluss der mit den Beispielen 2, 3 und 4 (und weiteren Varianten) durchgeführten Pilotversuche, und nachdem festgestellt wurde, dass auch nach der Umstellung auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein stabiler Betrieb der Kläranlage möglich war (stabile Flockung und Sedimentation), wurde im Zuge der weiteren Optimierung der Versuchsbetrieb auf den Kläranlagen auf eine erfindungsgemäße Zusammensetzung nach dem Beispiel 1 von Tabelle 1 umgestellt und deren Dosierung auf 5 bis 20 g/m³ reduziert.

Alle Pilotversuche auf den Abwasserkläranlagen haben folgende Ergebnisse gezeigt:

1. Die Schlammflocke ist größer und stabiler als mit Eisenfällmitteln und adsorbiert die partikulären Stoffe nahezu quantitativ.
2. Die Schlammflocke sedimentiert zuverlässig und ist sogar in der Lage, fädige Bakterien zu co-sedimentieren, was mit herkömmlichen Fällmitteln nicht erreicht wird.
3. Die Flockenstruktur ist dergestalt, dass der TS-Gehalt-(Trockengewicht Biomasse) im Belebtschlammbecken zwischen Werten von < 1 g/l bis 6 g/l Belebtschlamm bei normaler Fahrweise der Kläranlage beliebig variiert werden kann. Dies erlaubt es, die Anlage besser auf die angestrebte Reinigungsleistung einzustellen, als dies mit herkömmlichen Formulierungen möglich war.
4. Die Flockenbildung ist für die biologischen Prozesse derart schonend, dass die Artenvielfalt im Belebtschlamm im Vergleich zu herkömmlichen Formulierungen deutlich höher liegt.
5. Die Sedimentation ist so zuverlässig, dass auch hydraulische Stoßbelastungen mit dreifachem Wasserzufluss kein Schlammabtreiben bewirkten.

6. Die Wirkung der Produkte ist während der kalten Perioden praktisch unverändert, d.h. eine Dosierungserhöhung oder Anpassung der Betriebseinstellungen ist nicht erforderlich.
7. Die Dosierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist seither ohne Einbuße bei der Reinigungsleistung der Kläranlagen auf 5 bis 15 ppm reduziert worden.

Die vorstehend insbesondere in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Zusammensetzungen haben den Vorteil, dass sie eine optimale, gebrauchsfertige Konzentration haben und unverdünnt abgefüllt, verschickt, auf Lager gehalten und auf der Kläranlage eingesetzt werden können. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, erfindungsgemäße Zusammensetzungen in anderen, z.B. geringeren Konzentrationen herzustellen oder sie vor ihrem Einsatz auf der Kläranlage zu verdünnen.

Tabelle 3

ARA Eglisau		August - November			
		1998	% Reini- gung	2000	% Reini- gung
Fracht hydraulisch Zulauf Biologie	m ³	232.360		221.972	
Fracht BSB ₅	kg	54.325		53.167	
Fracht Ammonium - N	kg	2.702		3.502	
Fracht Phosphor gesamt	kg	812		967	
Gesamt ungelöste Stoffe	kg	949		937	
Elimination BSB ₅	kg	53.068	98	52.635	99
Elimination Ammonium - N	kg	2.675	97	3.488	99
Elimination Phosphor gesamt	kg	739	91	740	76
Fe-Fällung-Flockungsmittel	kg	15.860		0	
Testprodukt (Beispiel 2)	kg	0		6.107	
Produkt pro m ³ zu reinigendem Was- ser	g	68		28	

Tabelle 4

ARA Bäretswil			September - November		
			1999 % Reinigung	2000 % Reini- gung	
Fracht hydraulisch Zulauf Biologie	m ³	185.907		219.691	
Fracht BSB ₅	kg	19.044		17.377	
Fracht Ammonium - N	kg	3.729		3.689	
Fracht Phosphor gesamt	kg	564		637	
Gesamt ungelöste Stoffe	kg	1.004		889	
Elimination BSB ₅	kg	18.222	96	16.362	94
Elimination Ammonium - N	kg	941	25	2.790	74
Elimination Phosphor gesamt	kg	506	90	568	89
Fe/Al-Fällungsmittel	kg	17.457		0	
Testprodukt (Beispiel 3)	kg	0		7.542	
Produkt pro m ³ zu reinigendem Wasser	g	94		34	

Tabelle 5

ARA Wangen a.d. Aare		August - Oktober			
		1998		2000	
		% Reini- gung		% Reini- gung	
Fracht hydraulisch Zulauf Biologie	m ³	457.935		390.490	
Fracht BSB ₅	kg	24.433		17.502	
Fracht CSB	kg	53.483		36.844	
Fracht Ammonium - N	kg	3.950		5.215	
Fracht Phosphor gesamt	kg	1.032		857	
Elimination BSB ₅	kg	23.237	94	16.509	94
Elimination CSB	kg	46.574	87	31.092	84
Elimination Ammonium - N	kg	3.783	96	5.061	97
Elimination Phosphor gesamt	kg	266	25	613	71
Fe-Fällung-Flockungsmittel	kg	(unbek.)		0	
Testprodukt (Beispiel 4)	kg			14.280	
Produkt pro m ³ zu reinigendem Was- ser	g	(unbek.)		37	

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung als Koagulations- und Flockungsmittel, bestehend aus einer wässrigen Lösung mindestens einer Polyaluminiumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, die die folgenden Verbindungen umfasst: Polyaluminiumferri-sulfat, Polyaluminiumferrisulfatchlorid, Polyaluminiumferrichlorid, wobei die wässrige Lösung zusätzlich die folgenden gelösten Substanzen enthält:

- 0,2 bis 7 Gewichtsteile Magnesium und/oder Calcium in Form einer Verbindung, die ein neutrales oder saures Anion bildet;

- 0,3 bis 10 Gewichtsteile eines oder mehrerer organischer, wasserlöslicher polymerer Flockungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, die Polyamine, Poly-Diallyldimethyl-Ammonium-Chlorid (Polydadmac), Polyethyleniminacetate und Polyethylenimine umfasst,

wobei die Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung bezogen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaluminiumverbindung Polyaluminiumchlorid, Polyaluminiumsulfat, Polyaluminiumsulfatchlorid oder Polyaluminiumsulfatsilikat, und vorzugsweise Polyaluminiumchlorid ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumverbindung und/oder Calciumverbindung Magnesiumchlorid bzw. Calciumchlorid ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie kein Calcium enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 12 Gewichtsteile Magnesium und 20 bis 25 Gewichtsteile organisches Flockungsmittel, bezogen auf 100 Gewichtsteile Aluminium enthält.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als organisches Flockungsmittel mindestens zwei verschiedene quaternäre Polyamine mit unterschiedlichem Molekulargewicht und/oder unterschiedlicher Viskosität enthält.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als organisches Flockungsmittel mindestens ein quaternäres Polyamine und Polydadmac enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie pro 100 g der Zusammensetzung die folgenden Mengen an gelösten Stoffen enthält:
 - 7,0 bis 9,5 g, vorzugsweise 7,5 bis 8 g Aluminium in Form von Polyaluminiumchlorid
 - 0,1 bis 1,3 g, vorzugsweise 0,75 bis 1,0 g Magnesium in Form von Magnesiumchlorid
 - 0,3 bis 4,5 g, vorzugsweise 1,5 bis 2,0 g organisches Flockungsmittel.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bezogen auf 100 g der Zusammensetzung die folgenden organischen Flockungsmittel enthält
 - 0,1 bis 1,3 g, vorzugsweise 0,5 bis 0,6 g eines ersten Polyamins
 - 0,1 bis 1,6 g, vorzugsweise 0,6 bis 0,7 g eines zweiten Polyamins;
 - 0,1 bis 1,3 g, vorzugsweise 0,5 bis 0,6 g Polydadmac.
10. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Koagulations- oder Flockungsmittel zur Abwasserreinigung, wobei die Zusammensetzung

dem Abwasser in einer Menge von 5 bis 30 ml, vorzugsweise 5 bis 15 ml pro m³ Abwasser zugegeben wird.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der Zusammensetzung am Abwasserzulauf des Belebungsbeckens einer biologischen Abwasserkläranlage erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 02/10697A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C02F1/52 C02F1/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C02F C01G E02B E03F B01D G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 136 200 A (WALDMANN JOHN J) 24 October 2000 (2000-10-24) column 6, line 3 - line 40 column 7, line 35,36 column 8, line 62 -column 9, line 1 claim 3 -----	1-4,6,7, 10
A	WO 01 25156 A (BISBAL TUDELA JOSEP LLUIS ;CELLI ENRICO (IT); CRESTA FRANZ (IT); K) 12 April 2001 (2001-04-12) page 5, line 5 -page 6, line 16 page 4, line 26 - line 30 page 7, line 5 - line 10 -----	1,2,4,10
A	EP 1 108 679 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 20 June 2001 (2001-06-20) claims 1,2 ----- -/-	1,2,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

*A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

*E' earlier document but published on or after the international filing date

*L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

*O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

*P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2003

Date of mailing of the international search report

26/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beckmann, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10697

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 566 986 A (WALDMANN JOHN J) 28 January 1986 (1986-01-28) column 5, line 51 -column 6, line 8 -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 02/10697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6136200	A	24-10-2000	US 5294352 A	15-03-1994
			US 4891422 A	02-01-1990
			DE 3831421 A1	30-03-1989
			CA 1279418 A1	22-01-1991
			CA 1326581 A1	25-01-1994
			US RE34486 E	21-12-1993
			US 4902779 A	20-02-1990
WO 0125156	A	12-04-2001	AU 7978700 A	10-05-2001
			CN 1384806 T	11-12-2002
			EP 1242316 A1	25-09-2002
			WO 0125156 A1	12-04-2001
			SE 9903594 A	07-04-2001
EP 1108679	A	20-06-2001	EP 1108679 A2	20-06-2001
			NO 20006218 A	18-06-2001
US 4566986	A	28-01-1986	CA 1259773 A1	26-09-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/10697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C02F1/52 C02F1/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F C01G E02B E03F B01D G21F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 136 200 A (WALDMANN JOHN J) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 6, Zeile 3 - Zeile 40 Spalte 7, Zeile 35,36 Spalte 8, Zeile 62 - Spalte 9, Zeile 1 Anspruch 3 ---	1-4,6,7, 10
A	WO 01 25156 A (BISBAL TUDELA JOSEP LLUIS ;CELLI ENRICO (IT); CRESTA FRANZ (IT); K) 12. April 2001 (2001-04-12) Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 16 Seite 4, Zeile 26 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 10 ---	1,2,4,10
A	EP 1 108 679 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Ansprüche 1,2 --- -/--	1,2,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beckmann, O

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 566 986 A (WALDMANN JOHN J) 28. Januar 1986 (1986-01-28) Spalte 5, Zeile 51 -Spalte 6, Zeile 8 -----	1,10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6136200	A	24-10-2000	US	5294352 A	15-03-1994
			US	4891422 A	02-01-1990
			DE	3831421 A1	30-03-1989
			CA	1279418 A1	22-01-1991
			CA	1326581 A1	25-01-1994
			US	RE34486 E	21-12-1993
			US	4902779 A	20-02-1990
WO 0125156	A	12-04-2001	AU	7978700 A	10-05-2001
			CN	1384806 T	11-12-2002
			EP	1242316 A1	25-09-2002
			WO	0125156 A1	12-04-2001
			SE	9903594 A	07-04-2001
EP 1108679	A	20-06-2001	EP	1108679 A2	20-06-2001
			NO	20006218 A	18-06-2001
US 4566986	A	28-01-1986	CA	1259773 A1	26-09-1989